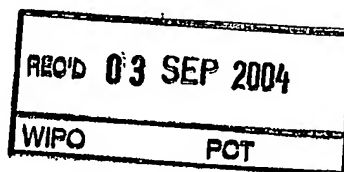


**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 37 506.6
Anmeldetag: 14. August 2003
Anmelder/Inhaber: Kodak Polychrome Graphics GmbH,
37520 Osterode/DE
Bezeichnung: Wärmeempfindlicher positiv arbeitender
Lithographie-Druckplattenvorläufer
IPC: G 03 F 7/039

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Hintermeier

Kodak Polychrome Graphics GmbH
Case: 01260
u. Z.: H 1908 DE

VOSSIUS & PARTNER
PATENTANWÄLTE
SIEBERTSTR. 4
81675 MÜNCHEN

14. Aug. 2003

WÄRMEEMPFINDLICHER POSITIV ARBEITENDER LITHOGRAPHIE- DRUCKPLATTENVORLÄUFER

Diese Erfindung betrifft wärmeempfindliche positiv arbeitende Elemente, insbesondere wärmeempfindliche Druckplattenvorläufer, deren Beschichtung einen in wässrig alkalischem Entwickler unlöslichen (C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolak enthält; die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ein Verfahren zur Bebilderung solcher Elemente.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers (mit Druckplattenvorläufer wird hier eine beschichtete Druckplatte vor dem Belichten und Entwickeln bezeichnet) weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten.

Bei konventionellen Platten wird ein Film, der die zu übertragende Information enthält, auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle, wobei ein Teil davon aus UV-Strahlung zusammengesetzt ist, belichtet. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht angreift, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der durch Licht nicht angegriffene Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Über mehrere Jahrzehnte zeichneten sich positiv arbeitende kommerzielle Druckplattenvorläufer durch die Verwendung von alkalilöslichen Phenolharzen und Naphthochinondiazid-Derivaten aus; die Bebilderung erfolgte mit UV-Strahlung.

Neuere Entwicklungen auf dem Fachgebiet von Lithographie-Druckplattenvorläufern stellen strahlungsempfindliche Zusammensetzungen bereit, die zur Herstellung von direkt mit Laser ansprechbaren Druckformvorläufern geeignet sind. Die digitale bilderzeugende Information kann zur Bebilderung des Druckformvorläufers mit einem Bild verwendet werden, ohne dass - wie bei konventionellen Platten üblich - die Verwendung eines Films erforderlich ist.

Ein Beispiel eines positiv arbeitenden direkt mit Laser ansprechbaren Druckformvorläufers ist in US 4,708,925 beschrieben. Das Patent beschreibt einen Lithographie-Druckplattenvorläufer, bei dem die bilderzeugende Schicht ein Phenolharz und ein strahlungsempfindliches Oniumsalz umfasst. Wie in dem Patent beschrieben, bewirkt die Wechselwirkung des Phenolharzes und des Oniumsalzes die Alkali-Unlöslichkeit der Zusammensetzung, von der durch photolytische Zersetzung des Oniumsalzes die Alkalilöslichkeit wiederhergestellt wird. Der Druckformvorläufer kann als Vorläufer einer positiv arbeitenden Druckform oder als Vorläufer einer negativ arbeitenden Druckform unter Verwendung zusätzlicher Verfahrens-

schritte zwischen Belichtung und Entwicklung, wie im einzelnen im britischen Patent Nr. 2,082,339 dargestellt, verwendet werden. Die in US 4,708,925 beschriebenen Druckformvorläufer sind an sich empfindlich gegen UV-Strahlung und können zusätzlich gegenüber sichtbarer und Infrarotstrahlung sensibilisiert werden.

Ein weiteres Beispiel eines durch Laser ansprechbaren Druckformvorläufers, der als positiv arbeitendes System verwendet werden kann, ist in US 5,372,907 und US 5,491,046 beschrieben. Diese zwei Patente beschreiben eine durch Strahlung bewirkte Zersetzung einer latenten Brönsted-Säure zur Erhöhung der Löslichkeit der Harzmatrix bei bildmässiger Belichtung. Wie bei dem in US 4,708,925 beschriebenen Druckformvorläufer können diese Systeme auch als negativ arbeitendes System mit zusätzlichen Verfahrensschritten zwischen Bebilderung und Entwicklung verwendet werden. Bei den negativ arbeitenden Druckformvorläufern werden die Zersetzungsnebenprodukte anschließend zur Katalyse einer Vernetzungsreaktion zwischen Harzen zum Unlöslichmachen der Schicht der bestrahlten Bereiche benutzt, wozu ein Erhitzungsschritt vor dem Entwickeln notwendig ist. Wie in US 4,708,925 sind diese Druckformvorläufer an sich durch die verwendeten säureerzeugenden Materialien empfindlich gegen UV-Strahlung.

In EP-A-0 823 327 werden IR-empfindliche Druckplattenvorläufer beschrieben, deren strahlungsempfindliche Schicht neben einem IR-Absorber und einem Polymer, wie beispielsweise Novolak eine Substanz enthält, die die Löslichkeit der Zusammensetzung in einem alkalischen Entwickler herabsetzt. Als solche „Löslichkeitsverminderer“ werden u. a. Sulfonsäureester, Phosphorsäureester, aromatische Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, aromatische Ketone und Aldehyde, aromatische Amine und aromatische Ether genannt. Diese Druckplattenvorläufer zeigen eine hohe IR-Empfindlichkeit und weitere Verfahrensschritte zwischen Belichtung und Entwicklung sind nicht nötig; außerdem können sie unter normalen Lichtbedingungen (Tageslicht mit einem gewissen Anteil an UV-Strahlung) gehandhabt werden, das heißt, es ist kein Gelblicht nötig.

EP-A-1 241 003 beschreibt bebilderbare Elemente mit einer positiv arbeitenden thermisch bebilderbaren Schicht umfassend ein Bindemittel und einen Löslichkeitsverminderer und einer Deckschicht, die ein Material enthält, das die Alkalilöslichkeit von Phenolharzen verringert. Als Deckschichtmaterial werden kationische und nichtionische oberflächenaktive

Materialien, wie polyethoxylierte, polypropoxylierte und poly(ethoxylierte/propoxylierte) Verbindungen aufgeführt.

WO 99/21725 offenbart IR-empfindliche positiv arbeitende Druckplattenvorläufer, deren wärmeempfindliche Schicht eine Substanz enthält, die die Beständigkeit der nicht erwärmten Bereiche gegenüber einem Angriff des alkalischen Entwicklers verbessert; diese Substanz wird ausgewählt aus Verbindungen mit Polyalkylenoxideinheiten, Siloxanen sowie Estern, Ethern und Amiden von mehrwertigen Alkoholen, bevorzugt Siloxanen. Auch diese Druckplattenvorläufer sind durch eine hohe IR-Empfindlichkeit gekennzeichnet und können bei normalem Tageslicht verwendet werden.

Die Verwendung von Siloxanen bringt jedoch einige Probleme mit sich: Normalerweise werden Siloxane im Handel als Lösung in einem unpolaren organischen Lösungsmittel wie Xylol angeboten; das Siloxan in diesen Lösungen neigt aber dazu zu agglomerieren, was dann zu einem Qualitätsverlust bei der Druckplattenbeschichtung führt. Siloxanpolymere und deren Lösungen enthalten häufig als Verunreinigung Spuren von Katalysatoren wie z.B. Butyltitanat. Solche Verunreinigungen und agglomerierte Siloxanpartikel führen bei Druckplattenbeschichtungen häufig zu Beschichtungsstörungen, sogenannten „White Spots“. Wird eine kommerzielle Siloxanlösung eingesetzt, kann es außerdem zu Unverträglichkeiten zwischen den für die Beschichtungslösung üblicherweise verwendeten polaren und protischen Lösungsmitteln und den unpolaren Lösungsmitteln der Siloxanlösung kommen; dies kann zu Stabilitätsproblemen bei der Beschichtungslösung führen. Darüber hinaus ist die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Beschichtungslösung aus gesundheitlichen und umwelttechnischen Gründen unerwünscht.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, wärmeempfindliche Elemente wie Lithographie-Druckplattenvorläufer bereitzustellen, die die mit Siloxan verbundenen Probleme lösen, ohne dass die IR-Empfindlichkeit, Entwickelbarkeit und Chemikalienbeständigkeit verschlechtert wird.

Es ist außerdem Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verfahren zur Herstellung solcher Elemente sowie ein Verfahren zum Bebildern dieser Elemente bereitzustellen.

Die erste Aufgabe wird überraschend durch ein wärmeempfindliches Element gelöst, umfassend:

- (a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger
- (b) eine positiv arbeitende Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens 40 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, von mindestens einem in wässrig alkalischem Entwickler löslichen Polymer, ausgewählt aus Novolakharzen, funktionalisierten Novolakharzen, Polyvinylphenolharzen, Polyvinylcresolen und Poly(meth)acrylaten mit phenolischen und/oder Sulfonamid-Seitengruppen,
 - (ii) 0,1 - 20 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, von mindestens einem in wässrig alkalischem Entwickler unlöslichen (C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolakharz, und
 - (iii) gegebenenfalls mindestens eine weitere Komponente, ausgewählt aus Substanzen, die in der Lage sind, Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 650 bis 1300 nm zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln, Print-out-Farbstoffen, Weichmachern, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen, Antioxidantien, Farbstoffen und Pigmenten zur Erhöhung des Farbkontrastes, Polymerpartikeln und Carbonsäurederivaten eines Cellulosepolymers.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Bebildern dieser Elemente umfasst folgende Schritte:

- (a) Bereitstellen eines wie vorstehend definierten Elements
- (b) Bildmäßiges Belichten des Elements mit IR-Strahlung oder bildmäßiges direktes Erwärmen und
- (c) Entfernen der belichteten/erwärmten Bereiche der Beschichtung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler.

Die erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein. Die wärmeempfindlichen Zusammensetzungen können auch

zur Herstellung von Reliefs, die als Druckform, Siebe und dergleichen verwendbar sind, eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Druckplattenvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Druckformen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Aufrauung durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. mit einem Salzsäureelektrolyten, und gegebenenfalls einer anodischen Oxidation, unterworfen.

Außerdem kann zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxidierten Metallträgers dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von z.B. Natriumsilikat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck „Träger“ auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z.B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Erfindungsgemäß wird das in wässrig alkalischem Entwickler lösliche Polymer aus Novolakharzen, funktionalisierten Novolakharzen, Polyvinylphenolharzen, Polyvinylcresolen und Poly(meth)acrylaten mit phenolischen und/oder Sulfonamid-Seitengruppen ausgewählt.

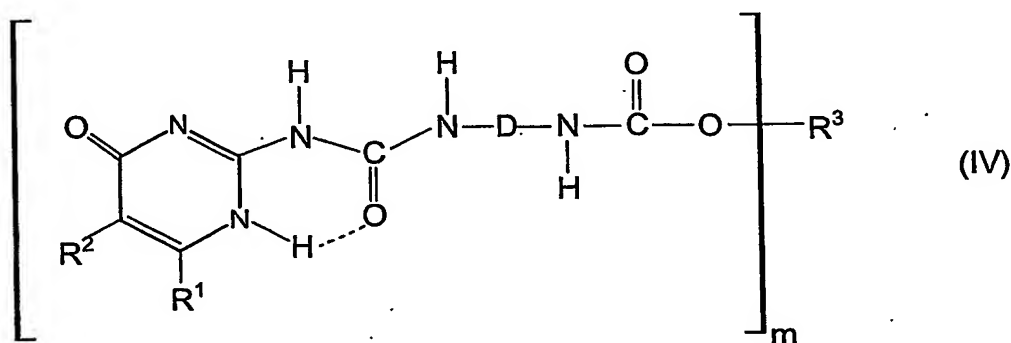
Im Rahmen dieser Erfindung ist mit der Schreibweise "(meth)acrylat" sowohl "acrylat" als auch "methacrylat" gemeint; Analoges gilt für "(meth)acrylsäure".

Im Rahmen dieser Erfindung wird ein Polymer, wie z.B. ein Novolak, als unlöslich in wässrig alkalischem Entwickler bezeichnet, wenn sich bei Raumtemperatur in einem herkömmlichen wässrig alkalischen Entwickler mit pH 10 bis 14 nicht mehr als 0,1 g Polymer in 100 ml Entwickler (= 1 Promille) lösen. Umgekehrt wird ein Polymer, wie z.B. Novolak, als in wässrig alkalischem Entwickler löslich bezeichnet, wenn sich 1 g oder mehr bei Raumtemperatur in 100 ml Entwickler lösen.

Für die vorliegende Erfindung geeignete, in wässrig alkalischem Entwickler lösliche Novolakharze (Komponente (i)) sind Kondensationsprodukte von ein oder mehreren geeigneten Phenolen, z.B. Phenol selbst, m-Cresol, o-Cresol, p-Cresol, 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol, Resorcinol, Pyrogallol, Phenylphenol, Diphenole (z.B. Bisphenol-A), Trisphenol, 1-Naphthol und 2-Naphthol mit ein oder mehreren geeigneten Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und Furfuraldehyd und/oder Ketonen, wie z.B. Aceton, Methyl-ethylketon und Methyl-isobutylketon. Der Katalysatortyp und das Molverhältnis der Reaktanden bestimmt die Molekülstruktur und damit die physikalischen Eigenschaften des Harzes. Phenylphenol, Xylenole, Resorcinol und Pyrogallol werden vorzugsweise nicht als alleiniges Phenol für die Kondensation eingesetzt, sondern im Gemisch mit anderen Phenolen. Ein Aldehyd-Phenol-Verhältnis von etwa 0,5:1 bis 1:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 0,8:1 und ein Säurekatalysator werden verwendet, um diejenigen Phenolharze herzustellen, die als „Novolake“ bekannt sind und thermoplastischen Charakter haben. Wie hier in der Anmeldung verwendet, soll der Ausdruck „in wässrig alkalischem Entwickler lösliches Novolak“, aber auch die als „Resole“ bekannten Phenolharze umfassen, die bei höheren Aldehyd-Phenol-Verhältnissen und basischen Katalysatoren erhalten werden, sofern sie in wässrig alkalischem Entwickler löslich sind; Resole sind jedoch nicht bevorzugt.

Als Komponente (i) geeignete Novolake können nach bekannten Verfahren hergestellt werden oder sind im Handel erhältlich. Vorzugsweise beträgt das Molekulargewicht (Gewichtsmittel ermittelt mit GPC unter Verwendung von Polystyrol als Standard) 1.000 bis 15.000, besonders bevorzugt 1.500 bis 10.000.

Funktionalisierte Novolake können ebenfalls als Komponente (i) verwendet werden, sofern sie in wässrig alkalischem Entwickler löslich sind. Unter funktionalisierten Novolaken werden im Rahmen dieser Erfindung Novolake verstanden, bei denen die OH Gruppe verestert oder verethert ist oder durch Umsetzung mit einem Isocyanat Bestandteil einer Urethanbindung geworden ist. Ein Beispiel für funktionalisierte Novolake sind solche der Formel (IV)



wobei

die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem cyclischen oder geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden (vorzugsweise Wasserstoff und C_1 - C_4 -Alkyl),

R^3 ein phenolischer Rest ist, der sich von einem Novolak $R^3(OH)_k$ ableitet,

D ein zweiwertiger cyclischer oder gerader oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, der sich von einem Diisocyanat der Formel $D(NCO)_2$ (z.B. Isophoron-Diisocyanat, Toluol-1,2-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat) ableitet,

m mindestens 1 und

k 1 oder 2 ist.

Diese funktionalisierten Novolake der Formel (IV) sind zu Mehrzentren-Wasserstoffbrückenbindungen fähig, insbesondere einer Vier-Zentren-Wasserstoffbrückenbindung

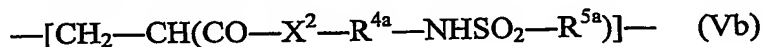
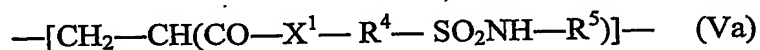
(auch: quadrupol H bonding, QHB). Geeignete QHB Verbindungen sind auch in US 6,320,018 B1 und US 6,506,536 B1 beschrieben.

Für die vorliegende Erfindung geeignete Polyvinylphenolharze sind Polymere von ein oder mehreren Hydroxystyrolen, wie o-Hydroxystyrol, m-Hydroxystyrol, p-Hydroxystyrol, 2-(o-Hydroxyphenyl)propylen, 2-(m-Hydroxyphenyl)propylen und 2-(p-Hydroxyphenyl)propylen. Solch ein Hydroxystyrol kann gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Substituenten am Phenylring aufweisen, wie z.B. ein Halogenatom (F, Cl, Br, I). Wichtig ist, dass das Polyvinylphenolharz in wässrig alkalischem Entwickler löslich ist.

Polyvinylphenolharze können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Üblicherweise werden ein oder mehrere Hydroxystyrole in Gegenwart eines Initiators für eine radikalische oder kationische Polymerisation polymerisiert.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts geeigneter Polyvinylphenolharze liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 100.000, besonders bevorzugt 1.500 bis 50.000.

Für die Erfindung geeignete Polyacrylate mit Sulfonamid-Seitengruppen sind zum Beispiel solche, die Struktureinheiten der folgenden Formel (Va) und/oder (Vb) enthalten:



wobei

X^1 und X^2 jeweils O oder NR^{16} darstellen;

R^4 und R^{4a} jeweils einen substituierten oder unsubstituierten Alkandiylrest (vorzugsweise C_1 - C_{12}), Cycloalkandiylrest (vorzugsweise C_6 - C_{12}), Arylenrest (vorzugsweise C_6 - C_{12}) oder Aralkandiylrest (vorzugsweise C_7 - C_{14}) darstellen;

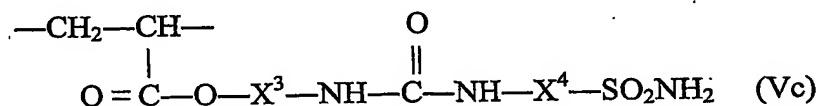
R^5 und R^{16} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest (vorzugsweise C_1 - C_{12}); Cycloalkylrest (vorzugsweise C_6 - C_{12}), Arylrest (vorzugsweise C_6 - C_{12}) oder Aralkylrest (vorzugsweise C_7 - C_{14}) darstellt;

R^{5a} für einen substituierten oder unsubstituierten Alkylrest (vorzugsweise C_1-C_{12}), Cycloalkylrest (vorzugsweise C_6-C_{12}), Arylrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) oder Aralkylrest (vorzugsweise C_7-C_{14}) steht;

Solche Polyacrylate und Ausgangsmonomere und -comonomere für ihre Herstellung sind ausführlich in EP-A-0 544 264 (S. 3 bis 5) beschrieben.

Zu den Polyacrylaten der Formel (Va) und (Vb) analoge Polymethacrylate können ebenfalls erfindungsgemäß verwendet werden.

Auch Polyacrylate mit Sulfonamid-Seitengruppen, die zusätzlich eine Harnstoffgruppierung in den Seitenketten enthalten, können verwendet werden. Solche Polyacrylate sind z.B. in EP-A-0 737 896 beschrieben und weisen die folgende Struktureinheit (Vc) auf:



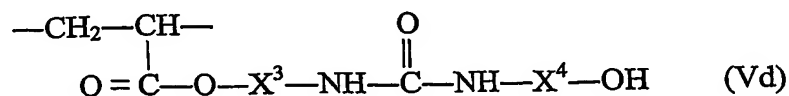
wobei

X^3 ein substituiertes oder unsubstituiertes Alkandiyldiylrest (vorzugsweise C_1-C_{12}), Cycloalkandiyldiylrest (vorzugsweise C_6-C_{12}), Arylenrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) oder Aralkandiyldiylrest (vorzugsweise C_7-C_{14}) ist, und

X^4 ein substituiertes oder unsubstituiertes Arylenrest (vorzugsweise C_6-C_{12}) ist.

Zu den Polyacrylaten der Formel (Vc) analoge Polymethacrylate können ebenfalls erfindungsgemäß verwendet werden.

Auch die in EP-A-0 737 896 erwähnten Polyacrylate der Formel (Vd) mit Harnstoffgruppierung und phenolischem OH können hier verwendet werden:



wobei

X^3 und X^4 wie vorstehend definiert sind.

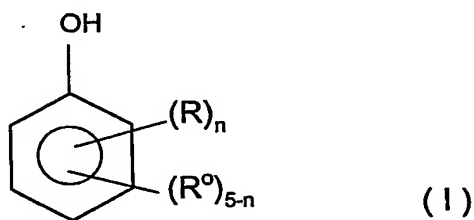
Zu den Polyacrylaten der Formel (Vd) analoge Polymethacrylate können ebenfalls erfindungsgemäß verwendet werden.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts geeigneter Poly(meth)acrylate mit Sulfonamid-Seitengruppen und/oder phenolischen Seitengruppen liegt vorzugsweise bei 2.000 bis 300.000.

Bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung beträgt die Menge an in wässrig alkalischem Entwickler löslichem Polymer mindestens 40 Gew.%, bevorzugt mindestens 50 Gew.%, noch bevorzugter mindestens 70 Gew.% und insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.%. Üblicherweise überschreitet die Menge 95 Gew.%, bevorzugter 85 Gew.% nicht.

Im Rahmen dieser Erfindung wird das Trockengewicht der Beschichtung mit dem Gesamt-feststoffgehalt der für die Beschichtung verwendeten Beschichtungszusammensetzung(en) gleichgesetzt, auch wenn manchmal ca. 2 bis 10% Restlösemittel in der Beschichtung verbleiben können, welche im Trocknungs- und Konditionierprozess nicht ausgetrieben werden.

Erfindungsgemäß wird als Komponente (ii) mindestens ein in wässrig alkalischem Entwickler unlösliches Novolakharz eingesetzt, das durch Kondensation eines mit C₄-C₂₀ Alkyl substituierten Phenols mit geeigneten Aldehyden wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und Furfuraldehyd, wie vorstehend für die Komponente (i) beschrieben, erhalten wurde. Das Reaktionsprodukt wird im Rahmen dieser Erfindung auch kurz als „(C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolakharz“ bezeichnet. Auch hier sollen die bei höheren Aldehyd-Phenol-Verhältnissen und basischen Katalysatoren erhaltenen „Resole“ mit umfasst sein, sofern sie in wässrig alkalischem Entwickler unlöslich sind. Die Ausgangsphenole lassen sich durch folgende Formel (I) darstellen:



wobei

- jedes R unabhängig ein C₄-C₂₀-Alkylrest ist, vorzugsweise C₅-C₁₀-Alkylrest, bevorzugter C₆-C₈-Alkylrest und besonders bevorzugt eine Octylgruppe,
- jedes R^o unabhängig aus Wasserstoff und hydrophoben Substituenten, wie z.B. Arylresten, C₁-C₃-Alkylresten, fluorierten Alkylresten und Silylresten ausgewählt wird (vorzugsweise Wasserstoff), und
- n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, vorzugsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 1.

Wenn n = 1 ist, ist bevorzugt, dass sich der Rest R in p-Stellung zum OH befindet. Bei dem Alkylrest kann es sich um einen geradkettigen oder verzweigten Rest handeln. So umfasst z.B. ein Butylrest einen n-Butylrest, sec-Butylrest und tert.-Butylrest.

Vorzugsweise beträgt das Molekulargewicht des (C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolakharzes 600 bis 600.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 20.000.

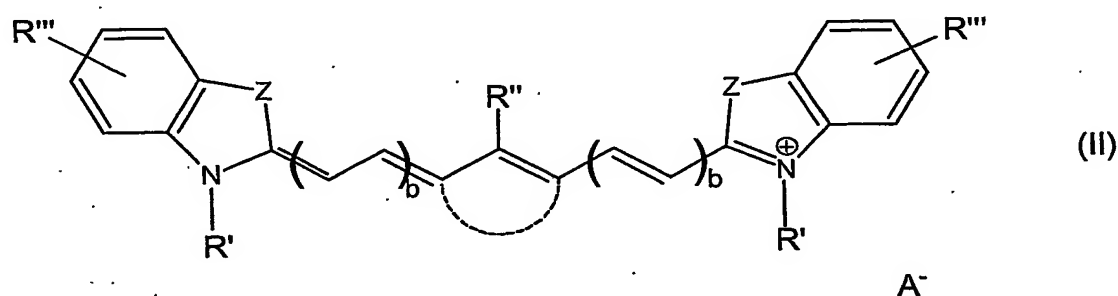
Die Menge des (C₄-C₂₀-Alkyl)phenol-Novolakharzes beträgt 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung. Vorzugsweise beträgt die Menge 0,5 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.%. Bei einer Menge unter 0,1 Gew.% kann es sein, dass bei der Bestrahlung mit IR kein ausreichender Unterschied der bestrahlten und nicht bestrahlten Bereiche der Beschichtung bezüglich der Löslichkeit im Entwickler erhalten wird, so dass kein Bild erzeugt werden kann. In jedem Fall wird durch das (C₄-C₂₀-Alkyl)phenol-Novolakharz die Empfindlichkeit gegenüber Entwicklungsschwankungen, dem sogenannten „Schwapp“, verhindert. Bei einer Menge über 20 Gew.% kommt es zu keiner weiteren Steigerung des Löslichkeitsunterschieds, so dass eine Menge von 20 Gew.% nicht notwendig ist; außerdem wird mit einer maximalen Menge von 20 Gew.% eine übermäßige Verschlammung des Entwicklerbades durch den unlöslichen Novolak vermieden. Eine Menge von über 20 Gew.% führt außerdem zu einer Abnahme der Lichtempfindlichkeit, und die benötigte Einwirkzeit des Entwicklers wird zu lange.

Es hat sich gezeigt, dass ein (C₄-C₂₀-Alkyl)phenol-Novolak bei wärmeempfindlichen Zusammensetzungen an Stelle von Siloxanen verwendet werden kann, ohne dass die hervorragende Entwicklerbeständigkeit, Strahlungsempfindlichkeit und Kratzunempfindlichkeit, die mit Siloxanen erreicht werden, verschlechtert werden.

Die Bebilderung der wärmeempfindlichen Elemente kann entweder durch direkte Wärme- einwirkung oder durch IR-Strahlung, die mittels photo-thermischem Umwandlungsmaterial (nachfolgend auch vereinfacht als IR-Absorber bezeichnet) absorbiert und in Wärme umge- wandelt wird, erfolgen.

Die chemische Struktur des IR-Absorbers ist nicht besonders beschränkt, solange er in der Lage ist, die absorbierte Strahlung in Wärme umzuwandeln. Es ist bevorzugt, dass der IR- Absorber im Bereich von 650 bis 1300 nm, vorzugsweise 750 bis 1120 nm eine wesentliche Absorption zeigt, vorzugsweise dort ein Absorptionsmaximum aufweist. Besonders bevor- zugt sind IR-Absorber, die im Bereich von 800 bis 1100 nm ein Absorptionsmaximum auf- weisen. Es ist weiterhin bevorzugt, dass der IR-Absorber Strahlung im UV-Bereich nicht oder nicht wesentlich absorbiert. Die Absorber werden z.B. aus Ruß, Phthalocyanin- Pigmenten/Farbstoffen und Pigmenten/Farbstoffen der Polythiophen-Squarylium-, Thiazolu- im-Croconat-, Merocyanin-, Cyanin-, Indolizin-, Pyrylium- oder Metaldithiolinklasse, be- sondern bevorzugt aus der Cyaninklasse, ausgewählt. Geeignete IR-Absorber sind z.B. die in Tabelle 1 von US-A-6,326,122 genannten Verbindungen. Weitere Beispiele sind in US-A-4,327,169, US-A-4,756,993, US-A-5,156,938, WO 00/29214, US-B-6,410,207 und EP-A-1 176 007 zu finden.

Gemäß einer Ausführungsform wird ein Cyaninfarbstoff der Formel (II)



wobei

jedes Z unabhängig für S, O, NR^a oder C(Alkyl)₂ steht;

jedes R' unabhängig einen Alkylrest, einen Alkylsulfonatrest oder einen Alkylammoni- umrest bedeutet;

R'' für ein Halogenatom, SR^a, OR^a, SO₂R^a oder NR₂^a steht;

- jedes R''' unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, $-\text{COOR}^a$, $-\text{OR}^a$, $-\text{SR}^a$, $-\text{NR}_2^a$ oder ein Halogenatom steht; R''' kann auch ein benzokondensierter Ring sein;
- A^- für ein Anion steht;
- für einen gegebenenfalls vorhandenen carbocyclischen Fünf- oder Sechsring steht;
- R^a für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Arylrest steht;
- jedes b unabhängig 0, 1, 2 oder 3 sein kann, eingesetzt.

Wenn R' ein Alkylsulfonatrest ist, kann sich ein inneres Salz bilden, so dass kein Anion A^- nötig ist. Wenn R' ein Alkylammoniumrest ist, ist ein zweites Gegenion nötig, welches gleich oder verschieden zu A^- ist.

Z ist vorzugsweise eine $\text{C}(\text{Alkyl})_2$ -Gruppe.

R' ist vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

R'' ist vorzugsweise ein Halogenatom oder SR^a .

R''' ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

R^a ist vorzugsweise ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest oder ein gegebenenfalls substituierter heteroaromatischer Rest.

Die gestrichelte Linie steht vorzugsweise für den Rest eines Ringes mit 5 oder 6 C-Atomen.

Das Gegenion A^- ist vorzugsweise ein Chloridion, Trifluormethylsulfonat oder ein Tosylat-anion.

Von den IR-Farbstoffen der Formel (II) sind solche besonders bevorzugt, die eine symmetrische Struktur haben. Beispiele für besonders bevorzugte Farbstoffe sind:

2-[2-[2-Phenylsulfonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,

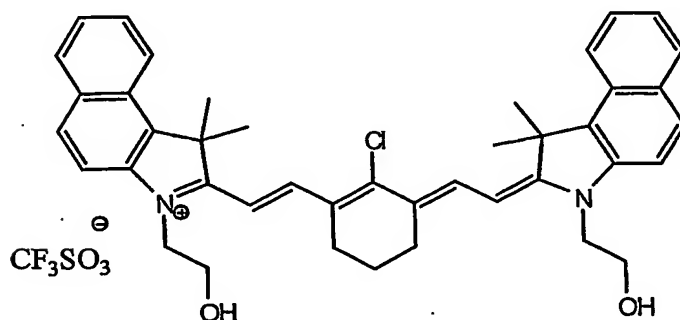
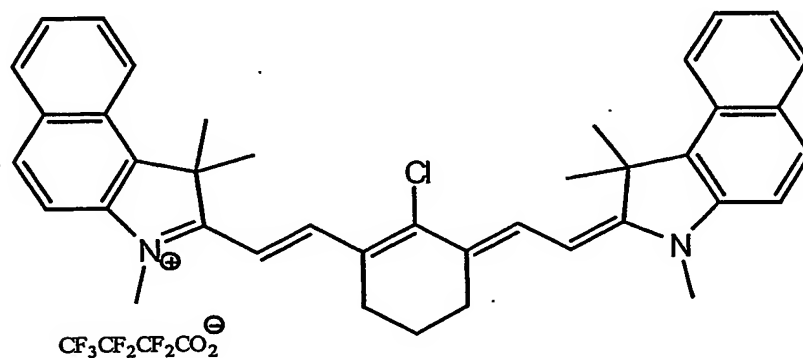
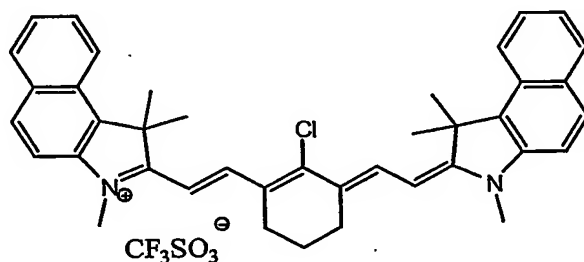
2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,

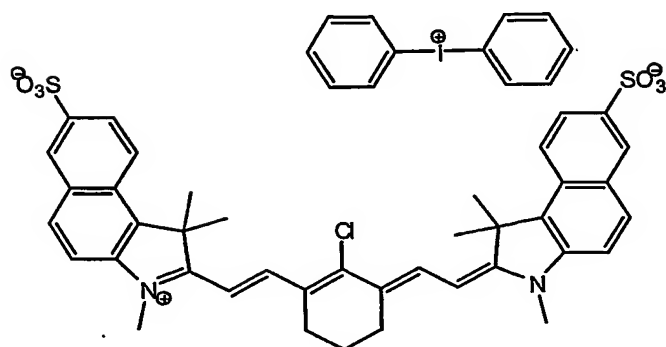
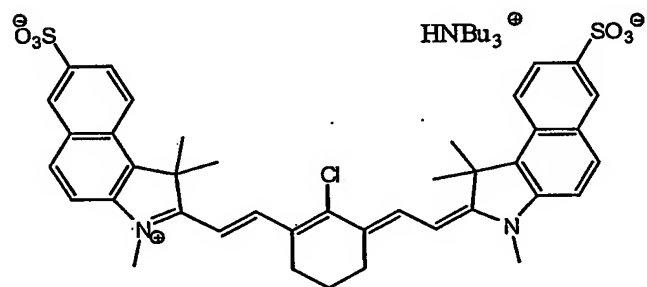
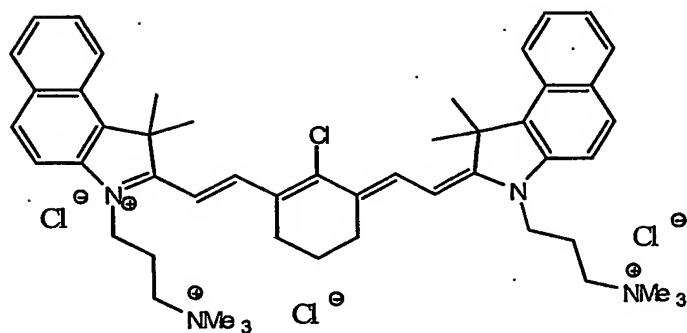
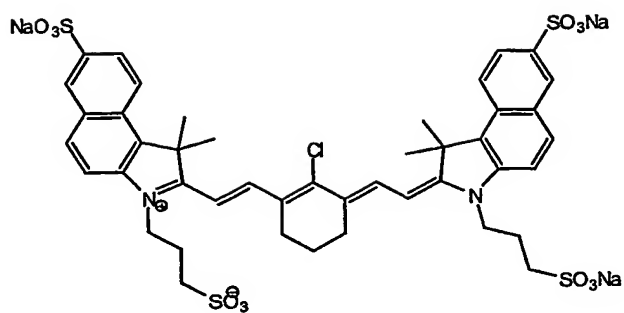
2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclopenten-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumtosylat,

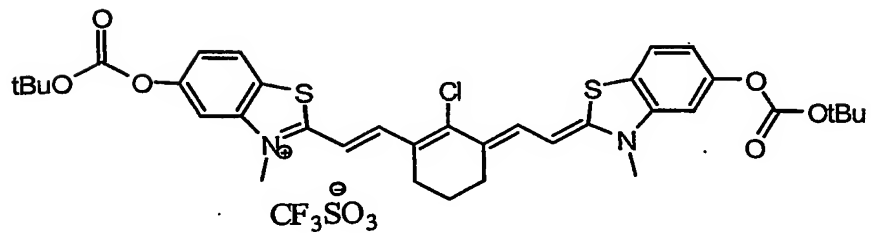
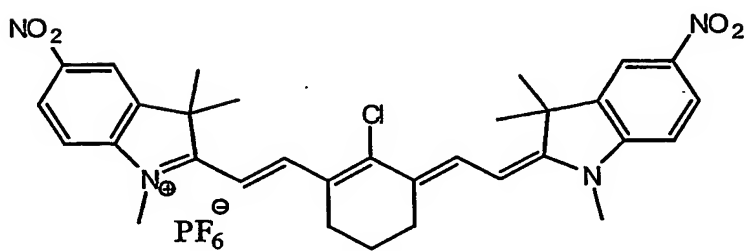
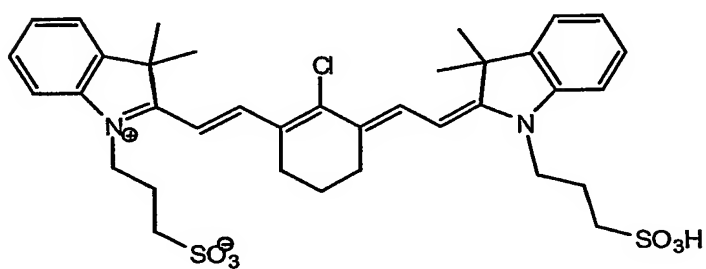
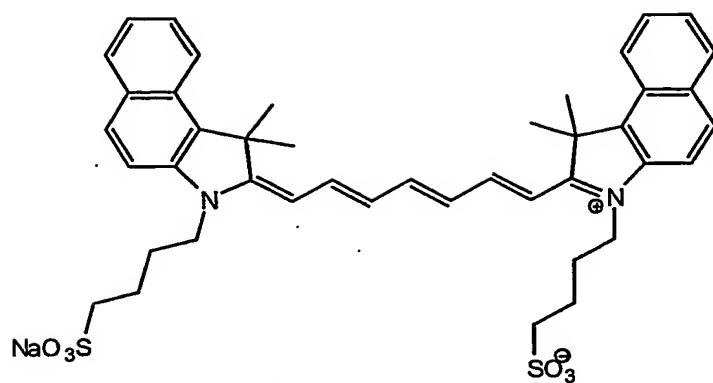
2-[2-[2-Chlor-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-benzo[e]-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-benzo[e]-indolium-tosylat und

2-[2-[2-Chlor-3-[2-ethyl-(3H-benzthiazol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-3-ethyl-benzthiazolium-tosylat.

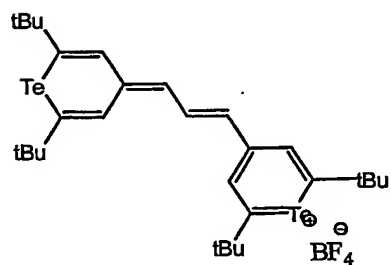
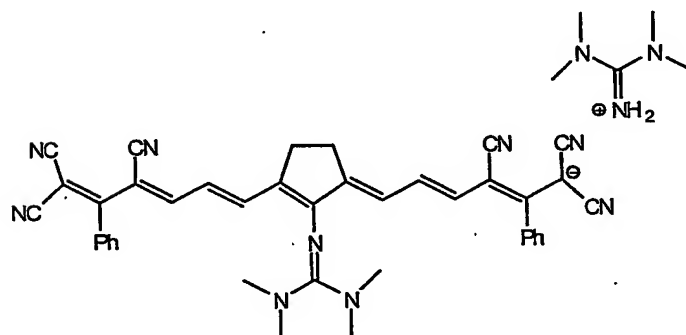
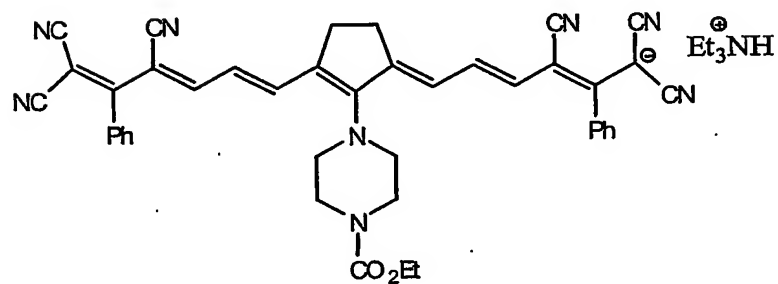
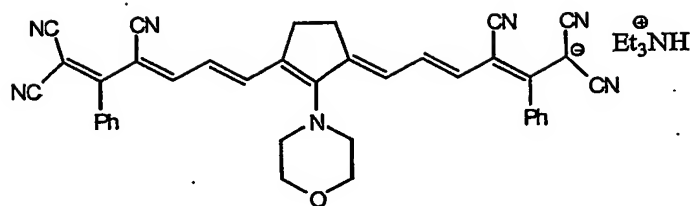
Weitere für die vorliegende Erfindung geeignete IR-Absorber sind die folgenden Verbindungen:

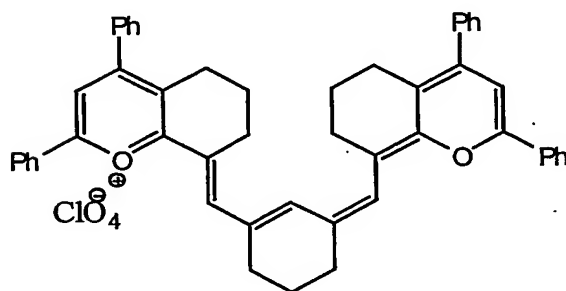
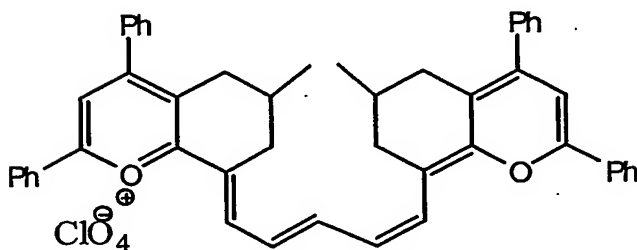
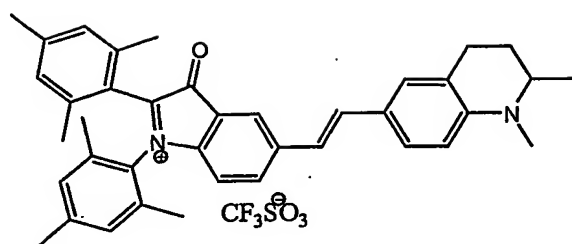






18

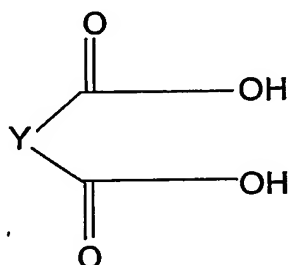




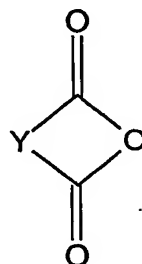
Wenn ein IR-Absorber in der wärmeempfindlichen Beschichtung vorhanden ist, beträgt seine Menge vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, bevorzugter mindestens 1 Gew.%, noch bevorzugter mindestens 1,5 Gew.%. Üblicherweise beträgt die Menge an IR-Absorber nicht mehr als 25 Gew.%, bevorzugter nicht mehr als 20 Gew.% und insbesondere bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.%. Es kann ein einzelner IR-Absorber vorhanden sein oder ein Gemisch von zwei oder mehreren; in letzterem Fall beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge aller IR-Absorber.

Die zu verwendende Menge an IR-Absorber ist auch im Zusammenhang mit der Trockenschichtdicke der Beschichtung zu sehen. Sie sollte vorzugsweise so gewählt werden, dass die optische Dichte der Beschichtung – gemessen z.B. auf einer transparenten Polyesterfolie – bei der Wellenlänge des eingestrahnten IR-Lichts Werte bevorzugt zwischen 0,4 und 20 aufweist.

Des Weiteren kann die Beschichtung auch Carbonsäurederivate eines Cellulosepolymers enthalten. Als Derivate kommen Reaktionsprodukte von einem Cellulosepolymer, wie z.B. einem Cellulosealkanoat und einer Carbonsäure oder insbesondere eines Säureanhydrids infrage, wobei die Carbonsäure bzw. das Anhydrid vorzugsweise die Formel (III) bzw. (IIIa) hat



(III)



(IIIa)

wobei

Y ausgewählt wird aus



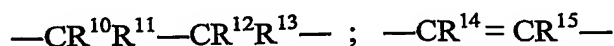
wobei

k eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

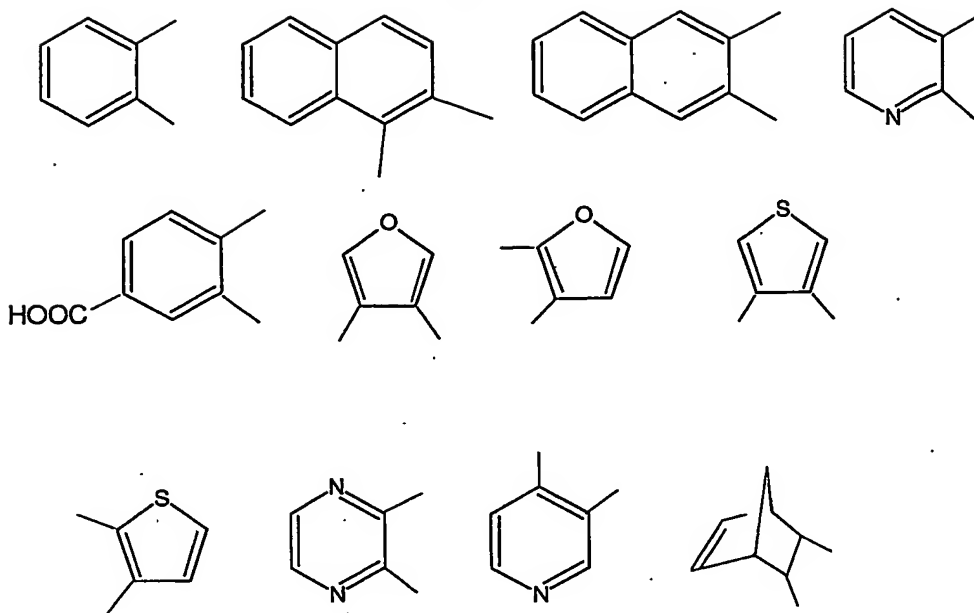
jedes R^6 und R^7 unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem $\text{C}_1\text{-C}_6$ (vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$)-Alkylrest ausgewählt wird (wenn $k > 1$ ist, müssen nicht alle R^6 gleich sein und genauso müssen nicht alle R^7 gleich sein), und

R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem $\text{C}_1\text{-C}_6$ (vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$) Alkylrest oder R^8 und R^9 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest bilden.

Besonders bevorzugt wird Y, ausgewählt aus:



21



wobei R^{10} bis R^{15} jeweils unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C_1 - C_6 -Alkylrest ausgewählt werden.

Solche Carbonsäurederivate eines Cellulosepolymers sind z.B. in EP-A-1 101 607 in den Abschnitten [0024] bis [0037] beschrieben.

Besonders zu erwähnen wären hier die kommerziell erhältlichen Derivate, wie Celluloseacetat-phthalat (CAP), Celluloseacetat-hydrogenphthalat (CAHP), Celluloseacetate-trimellitrat (CAT), Celluloseacetat-propionat und Celluloseacetat-butytrat.

Die Menge der Cellulose-Carbonsäure-Derivate in der Beschichtung - sofern vorhanden kann bis zu 15 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, betragen, bevorzugter bis 10 Gew.% und noch bevorzugter bis zu 5 Gew.%.

Die Säurezahl des Cellulose-Carbonsäure-Derivats beträgt vorzugsweise mindestens 50, bevorzugter mindestens 80 und am bevorzugtesten mindestens 100. Vorzugsweise übersteigt die Säurezahl 210 nicht.

Die Beschichtung kann auch Polymerpartikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von vorzugsweise 0,5-5 μm enthalten.

Die Beschichtung kann außerdem Farbstoffe oder Pigmente, die eine hohe Absorption im sichtbaren Spektralbereich besitzen, zur Erhöhung des Farbkontrastes enthalten. Geeignet sind insbesondere solche, die sich gut in dem zur Beschichtung verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch lösen oder als Pigment in disperser Form eingebracht werden können. Zu den geeigneten Kontrastfarbstoffen gehören u.a. Rhodaminfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, wie Vikoriablau R und Vikoriereinblau BO, Kristallviolett und Methylviolett, Anthrachinonpigmente, Azopigmente und Phthalocyaninfarbstoffe bzw. -pigmente. Die Farbmittel sind in der Beschichtung vorzugsweise in einem Anteil von 0,5 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt 1,5 bis 7 Gew.%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, enthalten.

Außerdem kann die Beschichtung oberflächenaktive Mittel (z.B. anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside oder Mischungen davon) enthalten. Geeignete Beispiele sind fluorhaltige Polymere, Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen, Sorbitoltristearat und Alkyl-di(aminoethyl)glycine. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.%.

Weitere optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung sind z.B. anorganische Füllstoffe, wie z.B. Al_2O_3 und SiO_2 (sie liegen vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, vor, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%).

Außerdem kann die Beschichtung Print-out-Farbstoffe, wie Kristallviolett-lacton oder photochrome Farbstoffe (z.B. Spiropyrane etc.), enthalten. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Die Beschichtung kann außerdem Antioxidantien, wie z.B. Mercaptoverbindungen (2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenzoxazol und 3-Mercapto-1,2,4-triazol), und Triphenylphosphat enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Gemäß einer Ausführungsform wird die Beschichtung aus einer Lösung aller Bestandteile in einem polaren organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (z.B. Alkohole wie Methanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol; Ketone wie Methylethylketon, Methylpropylketon, Cyclohexanon; multifunktionelle Alkohole und deren Derivate wie Ethylenglykolmonomethylether und -monoethylether, Propylenglykolmonomethylether und -monoethylether; Ester wie Methyllactat und Ethyllactat) heraus auf den gegebenenfalls vorbehandelten Träger aufgetragen und getrocknet. Dafür können übliche Beschichtungsmethoden wie Rakelbeschichtung, Schleuderbeschichtung etc. eingesetzt werden.

Es kann nicht immer ausgeschlossen werden, dass ein Rest des verwendeten Lösungsmittels nach dem Trocknen in der Beschichtung verbleibt.

Das Trockengewicht der Beschichtung bei Lithographie-Druckplattenvorläufern beträgt vorzugsweise 0,5 bis 4,0 g/m², besonders bevorzugt 1 bis 3 g/m².

Gemäß einer anderen Ausführungsform wird die Beschichtung durch aufeinanderfolgendes Aufbringen von 2 Beschichtungslösungen hergestellt: Auf den gegebenenfalls vorbehandelten Träger wird eine Lösung aufgebracht, die Komponente (i) und gegebenenfalls (iii) enthält. Auf die getrocknete Schicht wird eine zweite Lösung aufgebracht, die Komponente (i) und gegebenenfalls (iii) enthält. Beide Lösungen können mit üblichen Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Es kann für beide Lösungen das gleiche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verwendet werden; es ist auch möglich, für die zweite Lösung ein unpolares Lösungsmittel wie z.B. Toluol zu verwenden.

Bei einem nach diesem Verfahren hergestellten bebilderten Element, beziehen sich die für diese Erfindung angegebenen Mengenangaben in Gew.% jeweils auf das Trockengewicht der Gesamtbeschichtung, die durch zwei Beschichtungsschritte erhalten wurde.

Die als optionale Komponente (iii) möglichen Additive oder weitere Beschichtungshilfsstoffe können jeweils in nur einer der Beschichtungslösungen verwendet werden oder in beiden. Es ist bevorzugt, dass bei zweistufiger Auftragung die zweite Beschichtungslösung nur Lösungsmittel und Alkylphenol-Novolak enthält.

Es ist bevorzugt, dass die Beschichtung des erfindungsgemäßen bebilderbaren Elements in einem Schritt erzeugt wird.

Die Bebilderung kann durch direkte Wärmeeinwirkung oder durch Einwirkung von IR-Strahlung erfolgen. Wird IR-Strahlung z.B. in Form von Halbleiterlasern oder Laserdioden, die im Bereich von 650 bis 1300 nm, vorzugsweise 750 bis 1120 nm, emittieren, verwendet, sollte die wärmeempfindliche Beschichtung einen IR-Absorber enthalten. Die Laserstrahlung ist digital über einen Computer kontrollierbar, das heißt, sie kann entweder ein- oder ausgeschaltet werden, so dass eine bildmäßige Belichtung der Platten über eine digitalisierte Informationsspeicherung im Computer möglich ist; damit sind sogenannte computer-to-plate (ctp)-Druckplatten möglich. Es können dem Fachmann hinlänglich bekannte Belichtungseinheiten mit IR-Lasern verwendet werden.

Die Entwicklung der bildmäßig bestrahlten/erwärmten Elemente, wie z.B. Druckplattenvorläufer, erfolgt mit einem wässrigen alkalischen Entwickler, der üblicherweise einen pH-Wert im Bereich von 10-14 aufweist. Es können dafür handelsübliche Entwickler verwendet werden.

Entwickelte Druckplatten können noch einem Einbrennschritt („baking“) unterzogen werden, um die Widerstandsfähigkeit der druckenden Bereiche gegen Abrieb zu erhöhen, jedoch ist dies bei erfindungsgemäßen Druckplatten nicht zwingend erforderlich, da mit ihnen bereits sehr hohe Auflagen ohne Qualitätsverlust erzielt werden können.

Vorzugsweise sind die wärmeempfindlichen Elemente der vorliegenden Erfindung bei üblichen Verarbeitungsbedingungen für Druckplatten nicht empfindlich gegenüber sichtbarem Licht und dem UV-Anteil von Tageslicht, so dass sie bei Weißlicht verarbeitet werden können, d.h. keine Gelblicht-Bedingungen erfordern.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, jedoch durch diese nicht eingeschränkt.

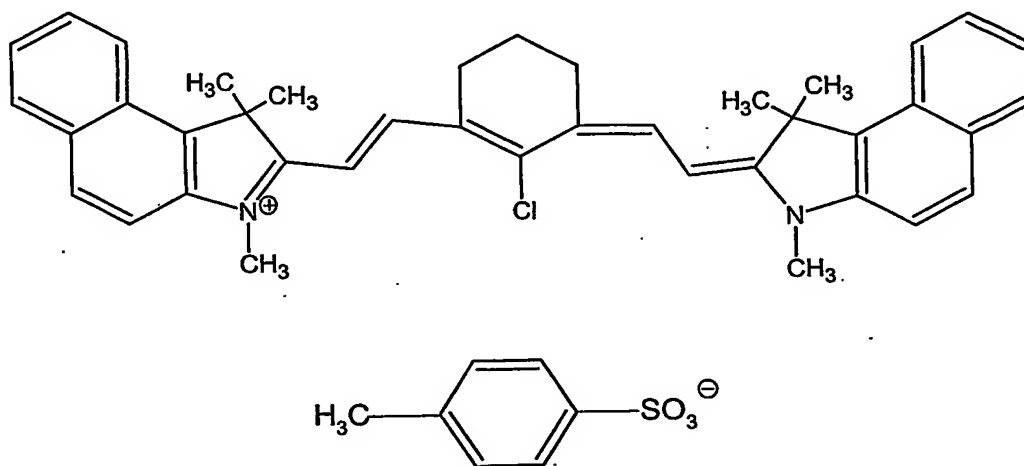
Beispiele

Beispiel 1

Durch Lösen der in Tabelle 1 aufgeführten Feststoffe (die dort angegebenen Mengen in Gew.% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffgehalt) in einem Gemisch aus Dowanol PM (Propylenglykolmonomethylether von Dow Chemical) und Methylethylketon (80:20 Gew.%) wurde eine 10 Gew.%ige Beschichtungslösung hergestellt.

Tabelle 1

Menge	Verbindung
65 Gew.%	Cresol-Phenol Novolak von Bakelite AG, Deutschland (Handelsname: 6564 LB)
23,5 Gew.%	m/p Cresol Novolak von Borden Chemicals (Handelsname: PD494 A)
0,5 Gew.%	bei 808 nm absorbierender IR-Farbstoff von Avecia (Handelsname: Projet 825)
1 Gew.%	bei 830 nm absorbierender IR-Farbstoff von Eastman Kodak (Handelsname: Trump dye)
2 Gew.%	Kristallviolett (von Aldrich)
2 Gew.%	Celluloseacetat-hydrogenphthalat-Polymer von Eastman Kodak
6 Gew.%	p-Octylphenol-Novolak von Schenectady Europe, Frankreich (Handelsname: SP-1077)



Trump Dye

Die Lösung wurde mittels einer Drahttrinkel auf einen elektrochemisch aufgerauten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure beschichteten Aluminiumträger aufgebracht, mit heißer Luft getrocknet (erhaltenes Trockenschichtgewicht: 1,5 g/m²), und anschließend 90 Sekunden auf 105°C erwärmt. Danach wurde die beschichtete Platte 60 Stunden bei 55°C konditioniert.

Die erhaltene Platte wurde mit den folgenden 3 Tests bewertet:

Test 1 (Hydrophobizität):

Es wurde ein Wassertropfen auf die unbelichtete Beschichtung aufgebracht und der Tropfen nach Projektion auf ein Millimeterpapier mit bloßem Auge bezüglich seiner Form begutachtet. Ein deutlich abgerundeter Tropfen weist auf eine hohe Hydrophobizität hin, während ein flacher Tropfen auf eine geringe Hydrophobizität hinweist.

Test 2 (Entwicklerresistenz):

Es wurde bei Raumtemperatur ein Tropfen unverdünnter Entwickler für Positiv-Platten (Goldstar von Kodak Polychrome Graphics) auf die Oberfläche der unbelichteten Plattenbeschichtung aufgebracht und die Zeit gemessen, bis ca. 50 % der Beschichtung entfernt war.

Test 3 (Resistenz gegenüber beladenem Entwickler):

Es wurde der gleiche Versuch wie in Test 2 durchgeführt, jedoch wurde ein Goldstar-Entwickler verwendet, dem 2 Gew.% Novolak zugegeben worden war.

Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 2 zu finden.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch an Stelle von p-Octylphenol-Novolak p-tert.-Butylphenol-Novolak (6204K von Bakelite AG) verwendet. Die bei Test 1 – 3 erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu finden.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch an Stelle von p-Octylphenol-Novolak Silikophen P50X (50 Gew.% Lösung von Siloxan in Xylol; erhältlich von Tego Chemie) verwendet. Die bei Test 1 – 3 erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu finden.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch an Stelle von p-Octylphenol-Novolak p-Octylphenol

Monomer (erhältlich von Aldrich) verwendet. Die bei Test 1 – 3 erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2

Beispiel	Test 1	Test 2	Test 3
1	abgerundeter Tropfen	90 s	60 s
2	abgerundeter Tropfen	90 s	60 s
Vergleich 1	abgerundeter Tropfen	90 s	60 s
Vergleich 2	flacher Tropfen	60 s	20 s

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass eine erfindungsgemäße Beschichtung bezüglich Hydrophobizität und Entwicklerbeständigkeit die gleichen Vorzüge wie eine Siloxan-haltige Beschichtung hat (Vergleichsbeispiel 1) und daher geeignet ist, letztere zu ersetzen.

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiele 3 und 4

Durch Lösen der in Tabelle 3 aufgeführten Feststoffe (die dort angegebenen Mengen in Gew.% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffgehalt) in einem Gemisch aus Dowanol PM und Methylethylketon (80:20 Gew.%) wurde eine 10 Gew.%ige Beschichtungslösung hergestellt.

Tabelle 3

Verbindung	Beispiel	Menge
Cresol-Phenol-Novolak (6564LB von Bakelite AG, Deutschland)	Vergleich 3 3 und Vergleich 4	75,5 Gew.% 74 Gew.%
m/p-Cresol-Novolak mit hohem o-Anteil der Kondensation (Erweichungspunkt 140°C; ortho-Grad >3)	3 und Vergleich 3 und Vergleich 4	19 Gew.%
Projet 825	3 und Vergleich 3 und Vergleich 4	0,5 Gew.%
Trump dye	3 und Vergleich 3 und Vergleich 4	1 Gew.%
Kristallviolett	3 und Vergleich 3 und Vergleich 4	2 Gew.%
Celluloseacetat-hydrogenphthalat Polymer	3 und Vergleich 3 und Vergleich 4	2 Gew.%
Silikophen P50X	Vergleich 4	1,5 Gew.%
SP-1077	3	1,5 Gew.%

Die Beschichtung und Trocknung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Konditionierung erfolgte 96 Stunden bei 55°C.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Beispiel	Test 2	Test 3	Empfindlichkeit ¹⁾	„Schwapp-Muster“ ²⁾
3	110 s	45 s	150 rpm/9,5 W	nein
Vergleich 3	90 s	15 s	150 rpm/9,5 W	sehr stark
Vergleich 4	100 s	30 s	140 rpm/9,5 W	nein

- 1) Belichtung mit Trendsetter von der Fa. Creo; Entwicklung bei 23°C in einem Reagenzglas; für die Belichtung wurde ein 50 % Schachbrettmuster verwendet; die Beurteilung wurde mit bloßem Auge vorgenommen
- 2) Einfluss der Entwicklerbewegung: Ein ca. 30 cm langer Plattenstreifen wird in eine Schale getaucht, welche ca. 1 cm hoch mit Goldstar befüllt ist; dabei kommt es zu einer schwappenden Bewegung des Entwicklers. Der „in-situ belastete“ Entwickler, der über den belichteten Stellen entsteht, „schwappt“ dabei über benachbarte nichtbelichtete Bereiche (Flächen, feine Linien oder Punkte) und greift dort die Schicht an, das heißt, die Fläche wird blasser, feine Punkte oder Linien werden teilweise komplett wegentwickelt). Beurteilt wurde nach verschiedenen Einwirkzeiten (30, 45 und 60 Sekunden); die Ergebnisse sind ein Maß für den Entwicklungsspielraum.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass ein (C₄-C₂₀-Alkyl)phenol-Novolak nicht nur als Ersatz für ein Siloxan verwendet werden kann, sondern sogar die Empfindlichkeit und Entwicklerbeständigkeit weiter verbessert.

Kodak Polychrome Graphics GmbH
Case: 01260
u. Z.: H 1908 DE

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Element, umfassend
 - (a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger
 - (b) eine positiv arbeitende wärmeempfindliche Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens 40 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, von mindestens einem in wässrig alkalischem Entwickler löslichen Polymer, ausgewählt aus Novolakharzen, funktionalisierten Novolakharzen, Polyvinylphenolharzen, Polyvinylcresolen und Poly(meth)acrylaten mit phenolischen und/oder Sulfonamid-Seitengruppen,
 - (ii) 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, von mindestens einem in wässrig-alkalischem Entwickler unlöslichen (C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolakharz und
 - (iii) gegebenenfalls mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus Polymerpartikeln, oberflächenaktiven Mitteln, Farbstoffen und Pigmenten zur Erhöhung des Farbkontrastes, anorganischen Füllstoffen, Antioxidantien, Print-out-Farbstoffen, Carbonsäurederivaten von Cellulosepolymeren, Weichmachern und Substanzen, die in der Lage sind, Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 650-1300 nm zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln.
2. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei Komponente (i) um ein Novolakharz oder ein Gemisch von Novolakharzen handelt.
3. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei Komponente (i) um einen Cresol-Novolak, einen Cresol-Phenol-Novolak oder ein Gemisch davon handelt.
4. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei Komponente (ii) um einen Butylphenol-Novolak oder einen Octylphenol-Novolak handelt.

5. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die wärmeempfindliche Beschichtung ein Carbonsäurederivat eines Cellulosepolymers enthält.
6. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das mindestens eine in wässrig alkalischem Entwickler lösliche Polymer in einer Menge von 50 bis 95 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung vorliegt.
7. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das mindestens eine in wässrig alkalischem Entwickler unlösliche (C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolakharz in einer Menge von 0,5 bis 12 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung vorliegt.
8. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich um einen Lithographie-Druckplattenvorläufer handelt.
9. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 8, wobei es sich bei dem Träger um einen Aluminiumträger handelt, der vor dem Beschichten mit der wärmeempfindlichen Beschichtung mindestens einer Behandlung ausgewählt aus (a) mechanischem und/oder chemischem Aufrauen (b) Anodisieren und (c) Hydrophilisieren, unterzogen worden ist.
10. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei das Trockengewicht der Beschichtung 0,5 bis 4,0 g/m² beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Elements wie in einem der Ansprüche 1-10 definiert, umfassend:
 - (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers,
 - (b) Aufbringen einer Lösung enthaltend Komponenten (i), (ii) und gegebenenfalls (iii), die wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind, und
 - (c) Trocknen.
12. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Elements wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, umfassend:

- (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers,
- (b) Aufbringen einer Lösung enthaltend Komponenten (i) und gegebenenfalls (iii), die wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind,
- (c) Trocknen
- (d) Aufbringen einer Lösung enthaltend Komponente (ii) und gegebenenfalls (iii), die wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind, und
- (e) Trocknen.

13. Verfahren zum Bebildern eines wärmeempfindlichen Elements, umfassend:

- (a) Bereitstellen eines wärmeempfindlichen Elements wie in einem der Ansprüche 1-10 definiert,
- (b) bildmäßiges Belichten des Elements mit IR-Strahlung oder bildmäßiges direktes Erwärmen und
- (c) Entfernen der belichteten bzw. direkt erwärmten Bereiche der Beschichtung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler.

14. Wärmeempfindliche Zusammensetzung, enthaltend

- (a) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
- (b) bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt mindestens 40 Gew.% von mindestens einem in wässrig alkalischem Entwickler löslichen Polymer, ausgewählt aus Novolakharzen, funktionalisierten Novolakharzen, Polyvinylphenolharzen, Polyvinylcresolen und Poly(meth)acrylaten mit phenolischen und/oder Sulfonamid-Seitengruppen,
- (c) bezogen auf Gesamtfeststoffgehalt 0,1 bis 20 Gew.% von mindestens einem in wässrig alkalischem Entwickler unlöslichen (C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolakharz, und
- (d) gegebenenfalls mindestens eine erweiterte Komponente ausgewählt aus Polymerpartikeln, oberflächenaktiven Mitteln, Farbstoffen und Pigmenten zur Erhöhung des Farbkontrastes, anorganischen Füllstoffen, Antioxidantien, Print-out-Farbstoffen, Weichmachern, Carbonsäurederivaten von Cellulosepolymeren und Substanzen, die in der Lage sind, Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 650-1300 nm zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln.

Kodak Polychrome Graphics GmbH
Case: 01260
u. Z.: H 1908 DE

Zusammenfassung

Wärmeempfindliches Element, umfassend

- (a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger
- (b) eine positiv arbeitende Beschichtung, umfassend
 - (j) mindestens 40 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, von mindestens einem in wässrig alkalischem Entwickler löslichen Polymer, ausgewählt aus Novolakharzen, funktionalisierten Novolakharzen, Polyvinylphenolharzen, Polyvinylcresolen und Poly(meth)acrylaten mit phenolischen und/oder Sulfonamid-Seitengruppen,
 - (ii) 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtung, von mindestens einem in wässrig-alkalischem Entwickler unlöslichen (C₄-C₂₀ Alkyl)phenol-Novolakharz und
 - (iii) gegebenenfalls mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus Polymerpartikeln, oberflächenaktiven Mitteln, Farbstoffen und -pigmenten zur Erhöhung des Farbkontrastes, anorganischen Füllstoffen, Antioxidantien, Print-out-Farbstoffen, Carbonsäurederivaten von Cellulosepolymeren, Weichmachern und Substanzen, die in der Lage sind, Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 650-1300 nm zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln.